

Rust preventer of aluminium non-chromate, rust preventing method and rustproof aluminium articles

Publication number: CN1321709

Also published as:

Publication date: 2001-11-14

US5419731 (B2)

Inventor: TOSHI IMUBE (JP); SHOJI TAKAHASHI (JP);
KATSUYOSHI YAMASOE (JP)

US2001050029 (A1)

Applicant: NIPPON PAINT CO LTD (JP)

JP2001303267 (A)

Classification:

CN1169886C (C)

- International: C09D5/08; C23C22/34; C23F11/00; C09D5/08;
C23C22/05; C23F11/00; (IPC1-7): C09D5/08;
C23C22/34

- European: C09D5/08B2; C23C22/34

Application number: CN20011016689 20010420

Priority number(s): JP20000119081 20000420

[Report a data error here](#)

Abstract not available for CN1321709

Abstract of corresponding document: US52001050029

The present invention has its object to provide a nonchromate rust preventive agent for aluminum which, despite its being of the nonchromate type, is capable of affording sufficient corrosion resistance and, even when applied to the material for heat-exchanger fins, for instance, does not allow development of white rust. This invention provides a nonchromate rust preventive agent for aluminum which comprises a zirconium compound, a fluoride ion, a water-soluble resin and an aluminum salt and an aluminum product as obtainable by a rust preventive treatment using said nonchromate rust preventive agent.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] int. Cl⁷

C09D 5/08

C23C 22/34

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01116689.4

[43] 公开日 2001 年 11 月 14 日

[11] 公开号 CN 1321709A

[22] 申请日 2001.4.20 [21] 申请号 01116689.4

[30] 优先权

[32] 2000.4.20 [33] JP [31] 119081/2000

[71] 申请人 日本油漆株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 印部俊雄 高桥正志 山添胜芳

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 徐 迅

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 铝的非铬酸盐防锈剂、防锈方法和防锈铝制品

[57] 摘要

本发明的目的是提供一种铝的非铬酸盐防锈剂，尽管是非铬酸盐类型，但它还具有足够的耐腐蚀性，且例如甚至当其施涂于换热器翅片材料时也不使白锈产生。本发明提供一种铝的非铬酸盐防锈剂，其包括铬化合物、氟离子、水溶性树脂和铝盐，和用所述的非铬酸盐防锈剂进行防锈处理得到的铝制品。

ISSN 1008-4274

01·04·23

权 利 要 求 书

1. 一种铝的非铬酸盐防锈剂，其特征在于，
其包括锆化合物、氟离子、水溶性树脂和铝盐，
所述的锆化合物的浓度以锆离子计算为 100 到 100000ppm，
所述的氟离子的浓度为 125 到 125000ppm，
所述的水溶性树脂的浓度以非挥发物质为基准计算为 100 到 100000ppm，
和所述的铝盐的浓度以铝离子计算为 10 到 10000ppm。
2. 如权利要求 1 所述的铝的非铬酸盐防锈剂，其特征在于，
用氟锆酸和/或氟锆酸铵作为所述的锆化合物。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的铝的非铬酸盐防锈剂，其特征在于，
所述的水溶性树脂带有成膜时能结合于锆化合物和/或铝的官能团。
4. 一种铝的非铬酸盐防锈方法，其特征在于，
所述的方法包括用权利要求 1—3 任一所述的非铬酸盐防锈剂处理铝基材，
形成以锆计重量范围为 10 到 1000mg/m² 的膜。
5. 一种铝制品，其特征在于，
所述的铝制品是用权利要求 1—3 任一所述的非铬酸盐防锈剂进行防锈处理
得到的。

01-04-23
说 明 书

铝的非铬酸盐防锈剂、防锈方法和防锈铝制品

5 本发明涉及铝的非铬酸盐防锈剂，更具体的说，涉及适合用于处理卷材形式
铝片的非铬酸盐防锈剂，防锈方法和防锈铝制品。

10 至今，铝或铝合金的防锈都是通过喷雾或浸渍活性铬酸盐或磷酸盐铬酸盐试
剂或涂料型铬酸盐处理剂。在这种铬酸盐处理剂领域中，已通过一些发明如减少
膜的重量或用毒性低的三价铬来替代有毒的六价铬，开发了那些对环境相对良性
的铬酸盐处理试剂。但也不能说废料处理时对环境的污染可能性为零。

15 另一方面，从非铬酸盐活性类型的处理试剂和涂料类型的处理试剂来看，例
如日本公布公报昭-55-38997 公开了一种酸性清洗剂，其包括聚丙烯酸树脂和
氟化铯，及其他成分。另外，日本公开公报平-4-232281 公开了一种酸性水溶
液，其包括阴离子丙烯酸-丙烯酰胺共聚物、氟化铵氯锆和硝酸。日本公开公报
平-11-106954 公开了一种酸性处理组合物，其包括水溶性酚醛树脂、含锆或其
他金属的化合物、硅烷偶联剂、和氢氟酸、磷酸和/或醋酸。

20 但上述专利公报公开的非铬酸盐类型处理试剂的耐腐蚀性与铬酸盐类型处理
试剂的耐腐蚀性相比要差，不能满足实际需要。本发明的目的是提供一种铝的非
铬酸盐防锈剂，尽管是非铬酸盐类型，但却具有充分的耐腐蚀性，例如甚至施涂
在换热器的翅片材料上也不会长白锈。另一目的是提供一种防锈的方法和防锈铝
制品。

25 本发明的铝的非铬酸盐防锈试剂包括锆化合物、氟离子、水溶性树脂和铝盐，
所述的锆化合物的浓度以锆离子计为 100—10000ppm，所述的氟离子的浓度为 125
—12500ppm，以非挥发物计所述的水溶性树脂的浓度为 100—10000ppm，所述
的铝盐的浓度以铝离子计为 10—1000ppm。

当将氟锆化合物作为所述的锆化合物使用时，氟离子的浓度为氟化物的氟离
子浓度和氟锆化合物的氟离子浓度的总和。

30 对所述的锆化合物而言，可用氟锆酸和/或氟锆酸铵。

另外，所述的水溶性树脂较佳地具有成膜时能与所述的锆化合物和/或铝结合
的官能团。

本发明的非铬酸盐防锈方法包括用所述的防锈剂处理铝底材，形成以锆计重量范围为 10—1000mg/m² 的膜。

本发明的防锈铝制品可通过用所述的防锈剂进行非铬酸盐防锈处理而得到。

5 现在详细描述本发明。

如上所述，本发明的非铬酸盐防锈剂包括锆化合物、氟离子、水溶性树脂和铝盐。

上述锆化合物是主要成分，它能结合于被氟离子浸蚀的铝（包括铝合金，下文中运用到）表面，形成防锈层，并同时结合于水溶性树脂并将其固化，以确保 10 形成强韧树脂膜。这种锆化合物的例子可以是氟锆酸、氟锆酸锂、钠、钾和铵盐、硫酸锆、硫酸氧锆、硝酸锆、硝酸氧锆、氟化锆和碳酸锆等。这些锆化合物可单独使用，或两种或多种组合使用。防锈剂中锆化合物的优选浓度为 100—10000ppm 锆离子，较佳的是 1000—10000ppm。当锆离子的浓度低于 100ppm 时，与用于换热器翅片的亲水涂膜的粘合性和耐腐蚀性降低。相反，锆化合物高于 10000ppm 15 的制剂并不能进一步改善其性能，却增加了生产的成本。

上述氟离子可用如下物质提供：氢氟酸、氟化铵、氟化氢铵、氟化钠、氟化 20 氢钠等。当将含氟的锆化合物（如氟锆酸和氟锆酸钠）作为锆离子供体时，这种化合物也提供部分氟离子。防锈剂氟离子的浓度优选为 125—12500ppm，较佳的是 1250—12500ppm。上述的氟离子浓度在防锈剂溶液中以游离态存在、且可用带 氟离子电极的装置测定。当氟离子的浓度低于 125ppm 时，铝表面浸蚀的程度不足，从而不能构建合适的防锈膜。超过 12500ppm 并不能进一步改善其性能，却 25 增加了产品的成本。锆—氟的重量比例 (Zr/F) 较佳的是 0.5 到 0.9，更佳的是 0.6 到 0.8。高于或低于该范围，不能得到充分的耐腐蚀性。

所述的水溶性树脂较佳地带有官能团，如羧基、羟基、磺基、氨基等，这些 25 基团在成膜时能结合于锆化合物和/或铝底材。这些水溶性树脂的例子可为以下提到的。

- (a) 带有羧基和/或羟基的不饱和可聚合水溶性聚合物，如聚(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸—(甲基)丙烯酸酯共聚物、苯乙烯—(甲基)丙烯酸共聚物、可从部分皂化聚醋酸乙烯树脂得到的聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、和(甲基)丙烯酰胺衍生物的聚合物(如N—羟甲基化的(甲基)丙烯酰胺)。
- (b) 带有羧基和/或羟基的天然高分子化合物及其衍生物，如纤维素衍生物；如羧甲基纤维素(CMC)、羟乙基纤维素(HEC)、羟丙基纤维素(HPC)、甲基纤维

素 (MC)、乙基纤维素 (EC)、乙基羟乙基纤维素 (EHEC) 等，甲基纤维素衍生物和它们的钠、钾和铵盐。

(c) 水溶性聚酯树脂，如通过用 1,2,4—苯三酸酐半酯化聚酯树脂的羟基，并用胺等中和残留的羧基可得到水增溶 (water-solubilized) 的树脂，将聚乙二醇与多

5 元酸反应可得到水溶性树脂。

(d) 水溶性环氧树脂，例如水溶性环氧树脂，如脂族多元醇的二一或多缩甘油醚、二羧酸的二缩水甘油酯、含氮含杂环的环氧化合物等，以及借助于乳化剂或改性用环氧树脂，使环氧树脂在水或水—有机溶剂混合物中分散或乳化，使它们成为水溶性或水可分散的和水可乳化的，这样得到的水可分散的环氧树脂。

10 (e) 水溶性聚氨酯树脂，如通过将阴离子或阳离子基团引入分子而增溶的聚氨酯树脂，将亚硫酸氢盐加到氨基甲酸酯预聚物的末端异氰酸根合基团上，以封闭异氰酸根合基团，并通过利用磺酸盐的亲水性使其具有水溶性而得到的树脂，和通过用封端剂封闭氨基甲酸酯预聚物并用力使其乳化或分散而得到的树脂。

15 (f) 水溶性酚醛树脂，如含酚式羟基的化合物如苯酚、二甲苯酚、对一烷基苯酚、对一苯基苯酚、氯酚、双酚 A、苯酚磺酸、间苯二酚等，与醛（如甲醛、糠醛等）的缩聚物。它们通常是已知的，如酚醛树脂、甲酚—甲醛树脂、苯酚—糠醛树脂、间苯二酚树脂等。

(g) 水溶性氨基树脂，如密胺树脂（如正一丁基化的密胺树脂、异丁基化的密胺树脂等）、尿素树脂和其他树脂（水溶性的）。

20 可单独使用上述水溶性树脂或将它们两种或多种组合使用。本发明防锈剂中水溶性树脂的浓度较佳的是 100 到 100000ppm，更佳的是 1000 到 10000ppm（以非挥发物质为基准）。当树脂浓度低于 100ppm 时，耐腐蚀性和耐水性往往会不充分。另外，当浓度高于 100000ppm 时，不能进一步改善其性能反而增加了成本。

25 本发明防锈剂中铝盐的浓度较佳的是 10 到 10000ppm，更佳的是 100—5000ppm（以铝离子计）。可用的铝盐例子为硝酸铝、硫酸铝、氟化铝、氧化铝、明矾、硅酸铝、铝酸盐（如铝酸钠）和氟铝酸盐（如氟铝酸钠）。当铝离子的浓度低于 10ppm 时，膜的固化反应可能不充分从而耐腐蚀性也不充分。相反，当其浓度高于 10000ppm 时，膜的固化反应受阻，在处理溶液中往往会出现碎渣。

30 在本发明的涂料型防锈剂中，在涂布组合物以后的一段时间里氟离子浸蚀铝底材直到膜干燥，从而铝结合于被浸蚀的表面形成防锈层，且与此同时还作用于树脂以有助树脂层的形成。在此过程中，认为铝盐提供的铝离子似乎增加了铝与树脂的反应性，从而促进防锈膜的形成。

另外，当涂料型防锈剂含有锆化合物作为防锈剂来固化和成膜时，水溶性树脂和锆彼此结合形成膜，从而往往单留下过多氟离子，而使耐腐蚀性受到不利影响。但如果处理试剂中氟离子的浓度为 0 或极低，铝底材和锆之间的反应将受阻滞，则涂料型防锈剂就不能得到足够的耐腐蚀性。在本发明的防锈剂中，在形成防锈膜过程中铝离子是由铝盐提供的，铝离子捕获了过量的氟离子形成氟铝酸盐。很可能上述机理与增加耐腐蚀性有关。

在本发明的防锈剂中，也可以适量加入各种添加剂。就这些添加剂而言，可提到的铝渣抑制剂如鞣酸、咪唑等，反应加速氧化剂如过氧化氢、铝酸等，树脂固化剂如金属氧化物、酚醛树脂等，和浴槽稳定螯合剂。

10 在本发明的非铬酸盐防锈剂方法中，用上述防锈剂在铝片或铝成形制品上形成防锈膜。铝片包括有预涂层的片材和以卷材形式提供的金属薄片。铝成形制品包括饮料铝罐、铝轮和其他铸件。

对于防锈铝片而言，如果需要薄片是事先除油的，然后再施涂本发明的防锈剂。这施涂可用绕线棒刮涂机或辊涂机进行。其他方法包括将薄片浸泡在防锈剂的浴槽中，挤水辊挤干多余的试剂。在处理铝成形制品时，可推荐的方法包括将制品浸泡在浴槽中，然后将其离心或用气幕涂布方法。当使用浸泡方法时，防锈处理浴槽中也充满了由铝底材提供的铝离子。所以通过调节浴槽补充液中铝盐的含量，铝离子的浓度应维持在上述范围内。

20 防锈剂的涂层量应与膜重量相等，以估计为 10 到 1000mg/m^2 锆，较佳的是 10 到 300mg/m^2 。当膜重量低于 10mg/m^2 时，耐腐蚀性和耐水性都不够。另外，超过 1000mg/m^2 ，并不能进一步改善其性能反而增加其成本。最后将铝在 70 — 150°C 加热干燥 10 秒到 1 分钟。

25 用上述方法进行防锈处理的本发明的铝制品，带有相当于 10 — 1000mg/m^2 锆的防锈膜。当防锈铝制品是薄片时，可将其作亲水性处理，且可有利地用于换热器翅片之类的应用。

将本发明的防锈剂配制成为含有铝盐，从而当它用于防锈时，在该体系中有铝离子。结果，促进锆和树脂间的反应性，有助于防锈膜的形成。所以，这种组合物提供高度的耐腐蚀性且其防锈性完全达到了由常规铬酸盐处理剂提供的程度。

30 可用本发明防锈剂替代上述铬酸盐处理剂处理本发明的铝制品，从而其应用范围很广。具体的说，其非常适用于处理作为换热器翅片材料的卷材形式的铝薄片。

01-04-23

实施例

以下实施例和比较实施例进一步详细说明了本发明。

实施例 1

制备防锈剂

制备非铬酸盐涂料型防锈剂，其在纯水中含有 5000ppm 氟锆酸（以 Zr 计），15000ppm 聚丙烯酸（以不挥发物质为基准），和 1000ppm 硝酸铝（以 Al 离子计）。

防锈

提供用于换热器翅片的铝薄片（Al 100）。首先，于 70°C 用 1% 质量浓度的去油剂（Surf Cleaner 340, Nippon Paint）喷雾此薄片 5 秒，漂洗、干燥。然后，用绕线棒涂布机施用上述防锈剂，在 120°C 烘烤 20 秒来制备用于评价的测试薄片。调节绕线棒涂布机尺寸（以#10 为标准）来控制膜的重量。

评价方法

〈盐喷雾测试〉

按 JIS Z 2371 进行 5% 盐喷雾测试（360 小时），放置后研究测试薄片的腐蚀率。表 1 中的数据是通过肉眼测定测试薄片上生锈的表面积并以 10 个等级评定结果而得到的（数字越大，腐蚀率越小）。

〈耐湿性测试〉

在 50°C、RH≥98% 的环境中进行耐湿性测试（360 小时），放置后评价测试薄片的腐蚀率。表 1 中的数据是通过肉眼测定测试薄片上生锈的表面积并以 10 个等级评定结果得到的（数字越大，腐蚀率越小）。

实施例 2—8，比较实施例 1—4

除了锆化合物的量和品种、氢氟酸的量、水溶性树脂的品种和量、铝盐的品种和量和/或锆的膜重量变化外，如实施例 1 制备测试薄片，并进行类似的评价。表 2 列出了配方和评价结果。

表 1

实施例		1	2	3	4	5	6	7	8
Zr化合物	品种	A	A	B	A	A	A	A	A
	ppm ^{1*}	3000	100	100000	2000	3000	3000	3000	3000
F离子浓度 (ppm)		3750	125	125000	2500	3750	3750	3750	3750
水溶性树脂	品种	D	D	E	D	D	D	D	D
	ppm	15000	100	100000	4000	15000	15000	15000	15000
Al盐	品种	F	F	F	G	F	F	F	F
	ppm ^{2*}	1000	10	10000	500	1000	1000	1000	1000
添加剂	品种	—	—	—	—	鞣酸	过氧化氢	酚醛树脂	葡萄糖
	ppm	—	—	—	—	1000	500	1000	100
Zr膜重量 (mg/m ²)		100	10	1000	60	100	100	1000	100
盐喷雾测试		10	8	10	10	10	10	10	10
耐湿性测试		10	10	10	10	10	10	10	10

^{1*}...为 Zr ^{2*}...为 Al

A...氯化锆， B...氯锆酸铵， C...碳酸铵氢锆，

D...聚(丙烯酸)， E...聚(乙缩醛)， F...硝酸铝，

G...硫酸铝

01.04.23

表 2

比较实施例		1	2	3	4
Zr 化合物	品种	—	A	A	A
	ppm ^{1*}	0	3000	3000	3000
氢氟酸 (ppm)		2500	3750	3750	0
水溶性树脂	品种	D	—	D	D
	ppm	15000	0	15000	15000
Al 盐	品种	F	F	—	F
	ppm ^{2*}	1000	1000	0	1000
添加剂	品种	—	—	—	—
	ppm	—	—	—	—
Zr 膜重量 (mg/m ²)		0	100	100	100
盐喷雾测试		1	3	2	2
耐湿性测试		1	3	2	2

从表 1 可以看出用实施例的防锈剂处理过的测试薄片，用盐喷雾测试评价的耐腐蚀性能优越，耐湿性测试测得的腐蚀率较低。